

日 本 国 特 許 庁

28.11.00

E U

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/18356

REC'D 19 JAN 2001

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年12月 9日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第350793号

出 願 人

Applicant(s):

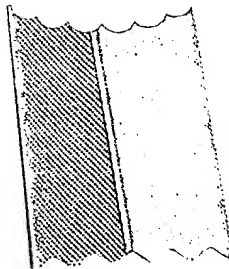
東レ株式会社

PRIORITY

DOCUMENT

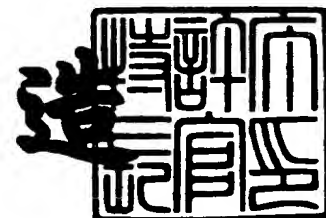
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 1月 5日



特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3108536

【書類名】 特許願

【整理番号】 55A00790-A

【提出日】 平成11年12月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/00

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県岡崎市矢作町字出口 1 番地 東レ株式会社 岡崎
工場内

 【氏名】 田中 眞二

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県浦安市美浜 1 丁目 8 番 1 号 東レ株式会社 東京
事業場内

 【氏名】 上原 克裕

【特許出願人】

 【識別番号】 000003159

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

 【氏名又は名称】 東レ株式会社

 【代表者】 平井 克彦

 【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005186

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性樹脂印刷版材および凸状を有する感光性樹脂印刷版の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体、感光性樹脂層、光熱変換物質層および熱発色層を有する感光性樹脂印刷版材。

【請求項 2】 光熱変換物質層が、シアニン系、ポリメチン系、ナフタロシアニン系染料から選ばれる少なくとも一種の染料を有する層であることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂印刷版材。

【請求項 3】 熱発色層が、加熱前は紫外線を透過可能であり、加熱することにより発色し紫外線が実質上不透過となる層であることを特徴とする請求項 1 または 2 いずれかに記載の感光性樹脂印刷版材。

【請求項 4】 熱発色層が、熱発色剤および顕色剤を少なくとも含有することを特徴とする請求項 3 に記載の感光性樹脂印刷版材。

【請求項 5】 感光性樹脂層が 300～450nm の波長の光により光硬化可能な層で、かつ厚みが 0.1mm～1.0mm であることを特徴とする請求項 1～4 いずれかに記載の感光性樹脂印刷版材。

【請求項 6】 感光性樹脂印刷版材上に保護フィルムを設けたことを特徴とする請求項 1～5 いずれかに記載の感光性樹脂印刷版材。

【請求項 7】 熱発色層に画像を形成する工程、熱発色層を通して感光性樹脂層を露光する工程、感光性樹脂層を現像する工程を少なくとも有することを特徴とする凸状の感光性樹脂印刷版の製版方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は凸状の感光性樹脂印刷版を形成することが可能な感光性樹脂印刷版材に関するもの、およびそれから得られる感光性樹脂印刷版の製造方法に関するものである。得られた感光性樹脂版は凸版、フレキソ印刷版として使用できる。

【0002】

【従来の技術】

感光性樹脂組成物を印刷用版材として使用することは一般的に行われており、凸版、平版、凹版、フレキソ版印刷の各分野において主流となっている。

【0003】

このような印刷版材は、ネガティブ、ポジティブの原画フィルムを感光性樹脂層に密着させ、活性光線を原画フィルムを通して照射することにより、感光性樹脂層中に溶剤に溶解する部分と溶解しない部分を形成することでレリーフ像を形成し、印刷版材として使用するものである。

【0004】

このような印刷版材は、ネガティブ、ポジティブの原画フィルムを必要とし、また、現像工程を必要とすることから、1つの印刷用版材を作成するために、多くの工程と労力を必要とするものであった。

【0005】

現在、コンピューターが進歩し、コンピューター上で処理された情報を印刷版材上に直接出力し、原画フィルムの作成工程を必要とせずに凸版やフレキソ版の印刷版材を得る方法が提案されている。

【0006】

具体的には、(1)感光性樹脂層上や感光性樹脂層上に設けた薄膜層上に、トナーや液体インキにより画像形成することで、原画フィルムを必要としない方法（特公昭58-20029号公報、特開平3-110164号公報、特開平10-10709号公報、特開平10-10710号公報など）や、(2)レーザー光を多孔質材料や感光層に照射し、照射された部分を溶融や昇華させることで直接印刷版を得る方法（特開昭52-56601号公報、特開昭53-127005号公報、特公昭56-40033号公報、特開昭61-106249号公報、特表平7-505840号公報、特表平7-506780号公報、特開平8-99478号公報、特開平8-90947号公報、特開平9-142050号公報、特開平9-254351号公報など）や、(3)感光性樹脂層表面に感赤外線層を設け、感赤外線層上にレーザーでパターン形成することで原画フィルムを必要としない方法（特開昭58-52646号公報、特許第2773847号公報、特許

第2773981号公報、特表平10-509254号公報、特開平8-305007号公報、特開平8-305030号公報、特開平9-171247号公報、特開平9-166875号公報、特開平10-39512号公報、特開平10-39512号公報、特開平10-73917号公報など）が提案されている。

---【0-0-0-7】---

(1)の方法では、トナーや液体インキにより画像形成するために、細かな画像形成することができない問題がある。(2)の方法では、多孔質材料や感光層にエネルギーの高いレーザー光を照射することから、多孔質材料や感光層のレリーフエッジが溶融するなどシャープな画像を得ることが難しい問題がある。(3)の方法では、感赤外線層が不透明であるために、感光性樹脂印刷版材の検査が難しい問題や、透明性があっても十分な紫外線遮断効力を発現できない問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題を鑑みて、感光性樹脂印刷版材が黙視で検査できる程の透明性を有し、感光性樹脂印刷版材上にレーザーで画像形成が可能で、画像形成することにより、紫外線透過部位と不透過部位の差を付けることが可能で、微細なレリーフまで再現できる感光性樹脂印刷版材を提案することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明の感光性樹脂印刷版は、主として次の構成を有する。すなわち、「支持体上に感光性樹脂層、光熱変換物質層および熱発色層の順に構成されることを特徴とする感光性樹脂印刷版材」である。

【0010】

また、本発明の凸状の感光性樹脂印刷版の製版方法は、主として次の構成を有する。すなわち、「熱発色層に画像を形成する工程、熱発色層を通して感光性樹脂層を露光する工程、感光性樹脂層を現像する工程を少なくとも有することを特徴とする凸状の感光性樹脂印刷版の製版方法。」である。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0012】

本発明における感光性樹脂印刷版材は、支持体、感光性樹脂層、光熱変換物質層および熱発色層を有する。

【0013】

以下、各層について詳細に説明する。

【0014】

本発明における支持体とは、スチール、ステンレス、アルミニウムなどの金属やポリエステルなどのプラスチックシート、スチレン-ブタジエンゴムなどの合成ゴムシートのことである。

【0015】

本発明における感光性樹脂層とは、光を照射することにより、光硬化する層であり、好ましくは300～450nmの波長の光により光硬化する層である。この感光性樹脂層は、感光性樹脂組成物を厚さ0.1～1.0mmのシート状に形成したものである。

【0016】

この感光性樹脂組成物は、一般にエチレン性不飽和モノマと光重合開始剤を少なくとも含有するものである。

【0017】

エチレン性不飽和モノマとは、ラジカル重合により架橋可能な物質である。ラジカル重合により架橋可能な物質であれば、特に限定されるものではないが、一般に次のようなものを挙げることができる。2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、 β -ヒドロキシ- β' -（メタ）アクリロイルオキシエチルフタレートなどの水酸基を有する（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート

等のアルキル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等のシクロアルキル（メタ）アクリレート、クロロエチル（メタ）アクリレート、クロロプロピル（メタ）アクリレート等のハロゲン化アルキル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート等のアルコキシアルキル（メタ）アクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチル（メタ）アクリレートなどのフェノキシアルキル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングレコール（メタ）アクリレートなどのアルコキシアルキレングリコール（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、N，N' -メチレンビス（メタ）アクリルアミドのような（メタ）アクリルアミド類、2，2 -ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2，2 -ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N -ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N -ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、2 -ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3 -クロロ - 2 -ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、などのエチレン性不飽和結合を1個だけ有する化合物、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレートのようなポリエチレングリコールのジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートのようなポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルに不飽和カルボン酸や不飽和アルコールなどのエチレン性不飽和結合と活性水素を持つ化合物を付加反応させて得られる多価（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートなどの不飽和エポキシ化合物とカルボン酸やアミンのような活性水素を有する化合物を付加反応させて得られる多価（メタ）アクリレート、メチレンビス（メタ）アクリルアミドなどの多価（メタ）アクリルアミド、ジビニルベンゼンなどの多価ビニル化合物、などの2つ以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物などが挙げられる。

【0018】

光重合開始剤とは、光によって重合性の炭素-炭素不飽和基を重合させることができるものであれば特に限定されない。なかでも、光吸収によって、自己分解や水素引き抜きによってラジカルを生成する機能を有するものが好ましく用いられる。例えば、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、アントラキノン類、ベンジル類、アセトフェノン類、ジアセチル類などある。

【0019】

本発明における感光性樹脂組成物は固体状態にして形態を保持するために、担体樹脂を加えることが好ましい。このような担体樹脂としては、使用するインキによって、使い分けられるのが一般的である。水性インキを使用する印刷版材を得る場合には、担体樹脂として、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、ウレタンゴム、イソプレンゴム、スチレンブタジエンゴム、スチレンイソプレンゴムなどの汎用ゴムやエラストマーが使用される。油性インキを使用する場合は、水溶性ポリアミド樹脂、部分ケン化ポリ酢酸ビニルなどの親水性樹脂が使用される。

【0020】

その他の成分として、相溶性、柔軟性を高めるための相溶化剤としてエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの多価アルコール類や液状ポリブタジエンや液状ポリイソプレンなどの液状ゴムを添加することも可能であり、熱安定性を上げる為に、従来公知の重合禁止剤を添加することができる。好ましい重合禁止剤としては、フェノール類、ハイドロキノン類、カテコール類などが挙げられる。また、染料、顔料、界面活性剤、紫外線吸収剤、香料、酸化防止剤などを添加することもできる。

【0021】

担体樹脂を含有する感光性樹脂組成物から感光性樹脂層を得る方法としては、担体樹脂をその樹脂を溶解できる溶剤に溶解した後に、エチレン性不飽和モノマ、光重合開始剤を添加して充分攪拌し、感光性樹脂組成物溶液を得て、この溶液から溶剤を除去した後に、接着剤を塗布した支持体上に溶融押し出しすることにより得ることができる。

【0022】

本発明における光熱変換物質層とはレーザー光を照射すると熱を発生する層である。そのために、レーザー光を吸収し熱を発生する化合物が含まれる。

【0023】

レーザー光を吸収し熱を発生する化合物としては、カーボンブラック、チタンブラック、アニリンブラック、シアニンブラックなどの黒色顔料、フタロシアニン、ナフタロシアニン系の緑色顔料、カーボングラファイト、ジアミン系金属錯体、ジチオール系金属錯体、フェノールチオール系金属錯体、メルカプトフェノール系金属錯体、結晶水含有無機化合物、硫酸銅、硫化クロム、珪酸塩化合物や酸化チタン、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化タングステンなどの金属酸化物、これら金属の水酸化物、硫酸塩などを挙げることができる。

【0024】

その中でも、レーザー光を吸収し熱を発生する化合物として、300nm～450nmの波長の光透過性および透明性の点から、赤外線または近赤外線を吸収する色素、特に染料が好ましく使用される。特に好ましい色素としては、シアニン系、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、ジチオール金属錯体系、ピアズレニウム系、スクアリリウム系、クロコニウム系、アゾ系分散色素、ビスアズ系、ビスアゾスチルベン系、ナフトキノ系、アントラキノ系、ペリレン系、ポリメチン系、インドアニリン金属錯体染料、分子間型CT系、ベンゾチオピラン系、スピロピラン系、ニグロシン系、チオインジゴ系、ニトロソ系、キノリン系、フルギド系の色素、特に染料などが挙げられる。

【0025】

これら中では、レーザー光の吸収率の点から、シアニン系、ポリメチン系、ナフタロシアニン系の染料が特に好ましい。

【0026】

これらレーザー光を吸収し熱を発生する化合物の含有量は、光熱変換物質層組成物の固形分中1～40重量%が好ましく、5～25重量%がより好ましい。1重量%以上とすることでレーザー光の吸収を効率的に行うことができ、40重量

%以下にすることで光熱変換物質層組成物の物性に悪影響を及ぼすこともなくなる。

【0027】

光熱変換層組成物には、通常、担体樹脂を含有させる。使用する樹脂としては特に限定するものではないが、次の様なものが挙げられる。ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、セルロース樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルピロリドン、ナイロン樹脂、ウレタン樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレンブタジエンゴム、ニトリルゴムなどが挙げられるがこれらに限定するものではない。

【0028】

担体樹脂は、光熱変換物質層組成物に対して20～99重量%が好ましく、30～60重量%がより好ましい。20重量%以上にするによって、光熱変換層の形態保持ができ、99重量%以下にすることにより、光熱変換効率に悪影響を及ぼすことのない層となる。

【0029】

その他の成分として、必要に応じて、可塑剤を添加することが可能である。可塑剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのグリコール類、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール、液状ポリブタジエン、液状イソプレンゴムなどの液状ゴムなどが挙げられる。

【0030】

光熱変換物質層の厚みとしては、十分な発熱機能を有するものであれば、特に限定するものではないが、0.1 μm ～30 μm が好ましい範囲である。

【0031】

本発明における熱発色層とは、加熱前は紫外線を透過可能で、加熱することにより発色し紫外線が実質上不透過となる層である。このような機能を有するものであれば特に限定するものではないが、通常、発色剤と顕色剤を含有させることで、このような機能を持たせることが知られている。例えば、特開昭61-121875号公報、特開平1-99873号公報、特開平5-104859号公報

に記載されている物質を使用することで、機能を持たせることができる。

【0032】

紫外線が透過可能であるかどうかは、光学濃度によって表すことができる。光学濃度 (Optical Density) とは、一般に D で表され、以下の式で定義される。

$$D = \log_{10} O = \log_{10} (1/T) = \log_{10} (I_0/I)$$

ここで $O = I_0/I$ は黒化度、 T は透過率、 I_0 は透過率測定の際の入射光強度、 I は透過光強度である。

【0033】

光学濃度の測定には、透過光強度の測定を行って算出する方法と入射光強度の測定を行って算出する方法が知られているが、本発明における光学濃度は透過光強度から算出した値をいう。

【0034】

このような光学濃度は、例えばオルソマチックフィルターを用いて、マクベス透過濃度計「TR-927」(コルモルゲンインスツルメンツ (Kollmorgen Instruments Corporation) 社製) を用いることで測定できる。

【0035】

本特許においては、紫外線が透過可能であるとは、光学濃度が 0.5 以下のことであり、紫外線が実質上不透過であるとは、光学濃度が 1.5 以上であることを表している。

【0036】

発色剤としては、従来公知のものを使用することができる。例えば、トリフェニルメタンフタリド系、トリアリルメタン系、フェノチアジン系、チオフェルオラン系、キサントン系、インドフタリル系、スピロピラン系、アザフタリド系、クロメノピラゾール系、メチン系、ローダミンアニリノラクタム系、ローダミンラクタム系、キナゾリン系、ジアゾキサントン系、ビスラクトン系等のロイコ化合物が好ましく用いられる。

【0037】

顕色剤としては、フェノール性化合物、チオフェノール性化合物、チオ尿素誘

導体、有機酸およびその金属塩、二塩基酸、有機リン酸化合物などが挙げられる。

【0038】

通常、発色剤と顕色剤を固定化させるために担体樹脂を混合する。担体樹脂としては特に限定するものではないが、具体的には次のようなようなものが挙げられる。ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、セルロール樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルピロリドン、ナイロン樹脂、ウレタン樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレンブタジエンゴム、ニトリルゴムなどが挙げられるがこれらに限定するものではない。また、必要に応じて可塑剤や発色防止剤などを添加することができる。

【0039】

熱発色層の厚みとしては、発色することによって実質的に紫外線の透過を防止する機能を有するのであれば特に限定するものではないが、 $0.1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ であることが好ましい。 $0.1\mu\text{m}$ 以上あれば、紫外線の透過を防止する機能を発現することが可能となり、 $30\mu\text{m}$ 以下であればバインダー樹脂による紫外線吸収を低く押さえることができるので好ましい。

【0040】

本発明においては、必要に応じて、最上層の上に保護フィルムを設けることができる。保護フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのフィルムを使用することができる。これらフィルムは、厚み $30\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ が好ましく使用できる。 $30\mu\text{m}$ 以上あれば、保護フィルムとして役目を持たせることが可能となり、 $150\mu\text{m}$ 以下であれば保護フィルムを剥離する際に容易に剥離可能であるので好ましい。

【0041】

また、必要に応じて、感光性樹脂層と他の層との間に、物質移動防止層を設けることができる。これは、光熱変換物質層や熱発色層に含まれるレーザーを吸収し熱を発生する化合物、発色剤、顕色剤が感光性樹脂層側に移動することを防止するために設けるものである。特に感光性樹脂層への移動を防止できるものであ

れば特に限定するものではないが、次のような物質を挙げることができる。

ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、セルロール樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルピロリドン、ナイロン樹脂、ウレタン樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレンブタジエンゴム、ニトリルゴム、ポリエステル樹脂や、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのフィルムを挙げられるがこれらに限定するものではない。

【 0 0 4 2 】

支持体、感光性樹脂層、光熱変換物質層および熱発色層の積層する順については特に限定するものではないが、加工上の点から、支持体、感光性樹脂層、光熱変換物質層、熱発色層の順に積層したもの、または、支持体、感光性樹脂層、熱発色層、光熱変換物質層の順に積層したものが好ましく用いることができる。

【 0 0 4 3 】

感光性樹脂印刷版材の作成方法としては、支持体上の形成された感光性樹脂層上に光熱変換物質層組成物を溶剤に溶解した液をバーコーター、スリットダイコーター、グラビアコーター、コンマコーター、リバースコーターなどを用いて塗工、乾燥した後に、熱発色層組成物を溶剤に溶解した液を同様に塗工、乾燥することにより感光性樹脂印刷版材を得ることができる。また、保護フィルムを使用する場合は、保護フィルム上に熱発色層、光熱変換物質層の順に、上記コーターを用いて必要な厚みに塗工、乾燥した後に、支持体上の形成された感光性樹脂層とローラーを用いて密着させ、感光性樹脂印刷版材を得ることもできる。

【 0 0 4 4 】

以上のようにして得られた感光性樹脂印刷版材から次のようにして、凸状を有する感光性樹脂印刷版を製造することができる。

【 0 0 4 5 】

次に本発明における凸状を有する感光性樹脂印刷版の製造方法を説明する。

【 0 0 4 6 】

本発明における凸状を有する感光性樹脂印刷版の製造方法は、熱発色層に画像を形成する工程、画像を通して感光性樹脂層を露光する工程、感光性樹脂層を現

像する工程を少なくとも有する。

【0047】

熱発色層に画像を形成する工程とは、保護フィルムを通してまたは保護フィルムを剥離後、レーザーにより熱発色層に画像状に照射する工程のことである。レーザー光は、光熱変換物質層により吸収され、レーザー光の照射された部分が高温となる。それによって、加熱された熱発色層部分だけが発色し、紫外線は実質上不透過となる。このことから、熱発色層上に発色した部位と発色していない部位を有する画像が形成される。レーザー光照射には通常のレーザー光源が使用されるが、この時の光源としては、発振波長が450nm～1500nmの範囲にあるArイオンレーザー、Krイオンレーザー、He-Neレーザー、He-Cdレーザー、ルビーレーザー、ガラスレーザー、半導体レーザー、YAGレーザー、チタンサファイアレーザー、色素レーザー、窒素レーザー、金属蒸気レーザー等の種々のレーザーが使用できる。なかでも、半導体レーザーは近年の技術的進歩により、小型化し、経済的にも他のレーザー光源よりも有利であるので好ましい。

【0048】

熱発色層を通して感光性樹脂層を露光する工程とは、上記の方法でレーザー照射された感光性樹脂印刷版材に、通常300nm～450nmの波長の光を画像が形成された熱発色層を通して全面に照射する工程である。レーザー照射によって発色した部分は、実質上紫外線が不透過の部位であるために、感光性樹脂層に300nm～450nmの波長の光が到達しない部位となる。感光性樹脂印刷版材のサイド面からも照射光が入り込むので、照射光が透過しないカバーでサイド面を覆うようにしておくのが良い。通常300nm～450nmの波長を照射できる光源として、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノン灯、カーボンアーク灯、ケミカル灯などが使用できる。照射光で照射された部分の感光性樹脂層は、現像液により溶出分散できない物質に変化する。

【0049】

感光性樹脂層を現像する工程とは、未露光部分の感光性樹脂層を溶解分散可能な現像液を備えたブラシ式洗い出し機やスプレー式洗い出し機に装着し現像する。照射光で照射された部分が残存し、レリーフ像が形成される。

【0050】

その後、必要であれば、感光性樹脂印刷版材の乾燥、後露光、粘着除去を行い、印刷機に装着できる感光性樹脂印刷版として使用できる。

【0051】

【実施例】

以下、本発明を実施例で詳細に説明する。

実施例で用いた各層組成物、その製造方法を以下に示す。

【0052】

(1) 光熱変換物質層組成物

以下の成分を室温で混合し、均一溶液とした。

(a) ポリビニルピロリドン (“K-120” ISPジャパン製)	40重量部
(b) ポリメチン系染料 (“KAYASORB” IR820 (B)、日本化薬(株)製)	5重量部
(c) メチルエチルケトン	250重量部
(d) メタノール	100重量部
(e) メチルセロソルブ	200重量部

【0053】

(2) 熱発色層組成物

以下の成分を室温で混合し、均一溶液とした。

(a) 3-(N-イソアミル-N-エチルアミン)-7, 8-ベンズフルオラン	10重量部
(b) オクタデシルホスホン酸	30重量部
(c) 塩化ビニル酢酸ビニル共重合体	30重量部
(d) トルエン	135重量部
(e) メチルエチルケトン	135重量部

【0054】

(3) 感光性樹脂層組成物

感光性樹脂層組成物 1

数平均分子量 600 のポリエチレングリコールの両末端にアクリロニトリルを付加し、これを水素還元して得た α , ω -ジアミノポリオキシエチレンとアジピン酸との等モル塩 60 重量部、 ϵ -カプロラクタム 20 重量部およびヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩 20 重量部を通常の条件で溶融重合して相対粘度（ポリマ 1 g を抱水クロラール 100 ml に溶解し、25℃で測定）が 2.50 のポリアミド 1 を得た。

【0055】

次に、以下の成分を混合し、感光性樹脂組成物 1 を得た。

- | | |
|--|----------|
| (a) 上記ポリアミド 1 | 50 重量部 |
| (b) エチレン性不飽和化合物としてグリシジルメタクリレート 1 モルとアクリル酸 1 モルの付加反応物 | 30 重量部 |
| (c) プロピレングリコールジグリシジルエーテル 1 モルとアクリル酸 2 モルの付加重合物 | 15 重量部 |
| (d) ジエチレングリコール | 5 重量部 |
| (e) ジメチルベンジルケタール | 1 重量部 |
| (f) ヒドロキノンモノメチルエーテル | 0.01 重量部 |
| (g) 水 | 30 重量部 |
| (h) エタノール | 70 重量部 |

【0056】

感光性樹脂層組成物 2

原料として水 100 重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.2 重量部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 3 重量部、過硫酸カリ 0.3 重量部、 t -ドデシルメルカプタン 0.2 重量部、メチルメタクリレート 29 重量部、メタクリル酸 1 重量部、ブタジエン 70 重量部を 50℃で 20 時間反応させ、数平均粒子径 140 nm、ガラス転移温度 -52℃、固形分濃度 50.5 重量%の“水分散ラテックスゴム 1”を得た。

【0057】

原料として水 65 重量部、不均化ロジン酸カリウム 1.3 重量部、オレイン酸カリウム 1.7 重量部、アルキルスルホン酸ナトリウム 1.5 重量部、

トードデシルメルカプタン 0. 0 5 重量部、ポラメントンヒドロペルオキシド 0. 1 重量部、硫酸鉄 0. 0 0 3 重量部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩 0. 0 0 6 重量部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0. 0 0 5 重量部、硫酸カリウム 1. 2 重量部、ブタジエン 1 0 0 重量部を使用し、重合温度 5℃ の低温重合により反応させた。重合転換率は約 6 0 % であった。数平均粒子径 3 5 0 n m、固形分濃度 5 5 重量% の“水分散ラテックスゴム 2”を得た。

【0 0 5 8】

次に、以下の成分を加熱混合した後、水分除去して感光性樹脂組成物 2 を得た。

【0 0 5 9】

- (a) 水分散ラテックスゴム 1 3 3. 6 重量部 (固形分で 1 7 重量部)
- (b) 水分散ラテックスゴム 2 1 4. 5 重量部 (固形分で 8 重量部)
- (c) フェノキシポリエチレングリコールアクリレート 1 6 重量部
- (d) グリセリンポリエーテルポリオールと無水コハク酸と 2 - ヒドロキシエチルアクリレートの重縮合物 1 4 重量部
- (e) ポリブタジエンゴム (日本ゼオン社製 “N i p o l” 1 2 2 0 L) 2 0 重量部
- (f) ニトリルゴム (日本ゼオン社製 “N i p o l” 1 0 4 2) 2 0 重量部
- (g) ベンジルジメチルケタール 1 重量部
- (h) ジオクチルフタレート 2 重量部
- (i) ハイドロキノンモノメチルエーテル 0. 1 重量部

【0 0 6 0】

実施例 1

保護フィルムである厚み 1 0 0 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルム上に、上記熱発色層組成物をバーコーターを用いて塗布、乾燥して、膜厚 8 μ m の熱発色層を形成した。

【0 0 6 1】

さらにその上に上記光熱変換物質層組成物をバーコーターを用いて塗布、乾燥

して、膜厚 $2\ \mu\text{m}$ の光熱変換物質層を形成したフィルムを得た。このフィルムは透明性の良好な緑色をしていた。このフィルムの光学濃度は 0.4 であった。

【0062】

次に、支持体であるポリエステル系接着剤が塗布されたポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ $250\ \mu\text{m}$ ）上に、上記感光性樹脂層組成物 1 を流延し、 60°C で 3 時間乾燥し、乾燥膜厚 $650\ \mu\text{m}$ の感光性樹脂層を得た。

【0063】

この感光性樹脂層を設けたフィルムに、感光性樹脂層と光熱変換物質層が合わさるように上記フィルムをローラ圧着しながら装着し、感光性樹脂印刷版材を得た。

【0064】

このようにして得られた感光性樹脂印刷版材を FX400-AP（製版機、東レエンジニアリング（株）製）に装着し、半導体レーザー（波長 $830\ \text{nm}$ 、ビーム直径 $20\ \mu\text{m}$ ）を用いて、保護フィルムを通して $800\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ でイメージ照射したところ熱発色層に画像が形成できた。熱発色した部分の光学濃度は 2.6 であった。

【0065】

その後、紫外線を発するケミカルランプ（三菱電機株式会社製、FL20SBL-360）10 本を持つ露光機により、熱発色層を通じて $60\ \text{mm}$ の距離から 2 分間露光した。版材のエッジ部分には遮光フィルムを掛けてエッジ部が照射されないようにした。

【0066】

露光後、保護フィルムを剥離し、次いで、ブラシ式現像機を使用して 25°C の水により、1 分間現像して、感光性樹脂層の未架橋部部分を洗い出してレリーフ像を形成した感光性樹脂印刷版を得ることができた。この版は、凸版印刷版として使用できる。

【0067】

実施例 2

実施例 1 と同様にして、保護フィルム上に熱発色層と光熱変換物質層をこの順

に作成した。

【0068】

次に、90度に加熱したプレス機を用いて、支持体であるポリエステル系接着剤が塗布されたポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み125 μ m）と上記熱発色層と光熱変換物質層を積層した保護フィルムとで、感光性樹脂層組成物2を感光層厚みが1.7mmになるように挟み、感光性樹脂版材を得た。

【0069】

このようにして得られた感光性樹脂印刷版材を実施例1と同様にして、熱発色層に画像が形成した。

【0070】

その後、実施例と同様にケミカルランプ10本を持つ露光機により、まず、支持体側から2分間露光し、次に、熱発色層を通じて5分間露光した。版材のエッジ部分には遮光フィルムを掛けてエッジ部が照射されないようにした。

【0071】

露光後、保護フィルムを剥離し、次いで、ブラシ式現像機を使用して40℃の水により、7分間現像して、感光性樹脂層の未架橋部部分を洗い出してレリーフ像を形成した感光性樹脂印刷版を得ることができた。この版は、フレキソ印刷に使用できる。

【0072】

実施例3

保護フィルムである厚み100 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上に、上記光熱変換物質層組成物をバーコーターを用いて塗布、乾燥して、膜厚2 μ mの光熱変換物質層を形成した。

【0073】

さらにその上に上記熱発色層組成物をバーコーターを用いて塗布、乾燥して、膜厚8 μ mの熱発色層を形成したフィルムを得た。このフィルムは透明性の良好な緑色をしていた。このフィルムの光学濃度は0.4であった。

【0074】

次に、支持体であるポリエステル系接着剤が塗布されたポリエチレンテレフタ

レートフィルム（厚さ 250 μm ）上に、上記感光性樹脂層組成物 1 を流延し、60℃で3時間乾燥し、乾燥膜厚 650 μm の感光性樹脂層を得た。

【0075】

この感光性樹脂層を設けたフィルムに、感光性樹脂層と熱発色層が合わさるように上記フィルムをローラ圧着しながら装着し感光性樹脂印刷版材を得た。

【0076】

このようにして得られた感光性樹脂印刷版材を FX400-AP（製版機、東レエンジニアリング（株）製）に装着し、半導体レーザー（波長 830 nm、ビーム直径 20 μm ）を用いて、保護フィルムを通して 800 mJ/cm^2 でイメージ照射したところ熱発色層に画像が形成できた。熱発色した部分の光学濃度は 2.6 であった。

【0077】

その後、実施例 1 と同様にケミカルランプ 10 本を持つ露光機により、熱発色層を通じて 60 mm の距離から 2 分間露光した。版材のエッジ部分には遮光フィルムを掛けてエッジ部が照射されないようにした。

【0078】

露光後、保護フィルムを剥離し、次いで、ブラシ式現像機を使用して 25℃の水により、1 分間現像して、感光性樹脂層の未架橋部部分を洗い出してレリーフ像を形成した感光性樹脂印刷版を得ることができた。この版は、凸版印刷版として使用できる。

【0079】

比較例 1

光熱変換物質層を有さない以外は実施例 1 と同様にして、感光性樹脂印刷版材を作成した。

【0080】

この感光性樹脂印刷版材を FX400-AP（製版機、東レエンジニアリング（株）製）に装着し、半導体レーザー（波長 830 nm、ビーム直径 20 μm ）を用いて、保護フィルムを通して 800 mJ/cm^2 でイメージ照射したところ熱発色層に画像が形成されなかった。

【 0 0 8 1 】

これは、光熱変換物質層が存在しない為に、熱発色層が加熱されず、発色しなかったものと考えられる。

【 0 0 8 2 】

-【発明の効果】-

本発明は原画フィルムが不要な感光性樹脂印刷版材であり、凸状レリーフ像を形成することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

感光性樹脂印刷版材の透明性が良好で、レーザー光により感光性樹脂印刷版材上に画像形成でき、微細はレリーフまで再現可能な感光性樹脂印刷版材を提供する。

【解決手段】

支持体、感光性樹脂層、光熱変換物質層および熱発色層を有する感光性樹脂印刷版材。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003159]

1. 変更年月日 1990年 8月29日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
氏 名 東レ株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)